

Encyclopeadia of Polymers
Sovietskaya entsiklopediya Publishers

The most wide-spread process for producing Synthetic Rubbers is *emulsion polymerization* in the presence of systems initiating free radical formation (see also *Polymerization Initiators*). Stereospecific polymerization in a solution in the presence of alkyl derivatives of alkaline metals (mainly, lithium) or integrated catalyst systems comprising alkyl derivatives of aluminum and salts of Ti, V, Ni or Co (see *Coordinated Ionic Polymerization, Ziegler – Natta catalysts*) is widely used as well. Polycondensation techniques (*polysulphide rubbers, polyurethane rubbers*) are employed for manufacturing some special purpose S.R.

МОИ ТВ

Я-031

СОВН
886

Приложение к журналу издачке
N 2007123023. /04

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ПОЛИМЕРОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. А. КАРГИН (главный редактор), М. С. АКУТИЙ, Е. В. ВОНСКИЙ
(ответственный секретарь), В. Ф. ЕВСТРАТОВ, Н. С. ЕНИКОЛОПЯН,
В. А. КАБАНОВ (зам. главного редактора), В. В. КОРШАК,
М. М. КОТОН, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. Б. ПАКШВЕР, В. С. СМИРНОВ,
Г. Л. СЛОНИМСКИЙ (зам. главного редактора), С. В. ЯКУБОВИЧ.

1

ВСЕСОЮЗНАЯ
Математико-Техническая
БИБЛИОТЕКА

А-К

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

быть также осуществлена с помощью ионизирующих излучений.

Свойства вулканизатов. Способность К. и. к кристаллизации обуславливает высокую прочность при растяжении резин на его основе. При введении активных наполнителей прочность резин при растяжении изменяется незначительно, но существенно повышаются их модуль и сопротивление раздиранию. Резины из К. и. характеризуются хорошей эластичностью, износостойкостью, морозостойкостью, высокими динамич. свойствами (табл. 7), но низкой стойкостью к действию растворителей, масел и некоторых др. сред (табл. 8).

Таблица 8. Стойкость резин из натурального каучука в различных средах

Среда	Темп-ра, °C	Оценка стойкости *
Бензойл, толуол, крезол	20	—
Метиловый, этиловый, бутиловый и др. простые эфиры	20	—
Ацетон	20	+
Метилэтилкетон	20	±
Формальдегид 40%-ный	60	+
Анилин	20	+
Уксусный ангидрид	20	+
Уксусная к-та 50%-ная	60	±
Муравьиная к-та	60	±
Растительные масла (кукурузное, льняное)	65	—
Животные масла	20	—
Азотная к-та 10%-ная	60	—
Серная к-та 50%-ная	80	±
Солиная к-та конц.	65	—
Бисульфит натрия (водный р-р)	65	±
Перманганаты (водный р-р)	65	—
Бромистый водород 40%-ный	20	+
Фтористый водород 15%-ный	20	—
Иод (водный)	20	—
Фтор	20	—
Хлор	20	—

* + — резина стойка, ± — ограниченно стойка, — нестойка.

Применение каучука. Сочетание хороших технологич. свойств смесей с комплексом ценных свойств вулканизатов обусловило широкое применение К. и. в производстве разнообразных резиновых изделий. Основная область его применения — производство шин. К. и. используют также в производстве транспортерных лент, приводных ремней, рукавов и др. формовых и неформовых резиново-технических изделий (амортизаторы, прокладки, уплотнители и др.). К. и. применяют в кабельной пром-сти для изготовления электроластиционных материалов. С применением К. и. изготавливают клеи (см. Резиновые клеи), вспонты, губчатые резины; его используют для обкладки валов и гуммирования химич. аппаратуры. Важные области применения К. и. — резиновые изделия народного потребления (резиновая обувь, игрушки, мячи и др.), санитарии и гигиены (грелки, пузыри для мыла, соки), медицинского назначения (трубы для переливания крови, зонды, катетеры, перчатки), резины щипцевого назначения. Значительную часть К. и. используют в виде латекса (см. Латекс натуральный, Латексные изделия).

Мировое производство К. и. в 1970 составило ок. 3 млн. т. Создание о стероидулярных синтетич. каучуков (изопреновых, бутадиеновых), а также широкого ассортимента синтетич. каучуков, обладающих комплексом специальных свойств (бензо-, маслостойкостью и др.), обусловило сокращение потребления К. и. в ряде отраслей пром-сти. Подробно об этом см. Каучуки синтетические.

Лит. Би зов Б. В., Природный каучук, Л., 1932; Д о гадин Б. А., Химия и физика каучука, М., 1947; Прокофьев А. А., Локализация, образование и состояние каучука в растениях, М., 1948; Chemistry and technology of rubber, ed. C. C. Davis, J. T. Blake, N. Y., 1937; Stein H. J., Rubber natural synthetic, L., 1954; The applied science of rubber,

ed. W. J. S. Naunton, L., 1961; Л. в. Бра, Химия и технология полимеров, № 5, 127 (1965); Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т. 1—2, М., 1967; Гофман И. В., Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с нем., Л., 1968; Бухина М. Ф., Журн. ВХО, 13, № 1, 67 (1968); Справочник резинника, М., 1971, с. 21. Э. Я. Девиц.

КАУЧУКИ СИНТЕТИЧЕСКИЕ (synthetic rubbers, synthetische Kautschuke, caoutchoucs synthétiques) — синтетич. полимеры, к-рые, подобно натуральному каучуку, могут быть переработаны в резину. Большинство К. с. превращается в резину после смешения с наполнителями, вулканизующими агентами и др. ингредиентами резиновой смеси и последующей вулканизации. Существуют также К. с., из к-рых могут быть получены резиновые изделия без вулканизации (т. наз. термоэластопласты). Высокое эластич. свойства резин обусловлены физич. свойствами макромолекул каучуков, т. г. обр. их гибкостью (см. Высокоеэластическое состояние, Гибкость макромолекул).

Способность К. к вулканизации определяется присутствием в макромолекулах каучуков реакционноспособных центров (см. Вулканизация). При вулканизации между макромолекулами каучука образуются поперечные связи (см. Вулканическая сеть). При этом резко изменяются твердость, растворимость, стойкость к действию агрессивных сред и др. свойства каучуков. Наличием в макромолекулах К. с. реакционноспособных центров обусловлены также их склонность к окислению, старению под действием атмосферных факторов (см. Старение каучуков) и способность к другим химич. превращениям (см. Гидрирование каучуков, Циклизация каучуков, Изомеризация каучуков, Хлорирование каучуков), к-рые обычно коренным образом изменяют свойства каучуков и часто приводят к образованию продуктов, не обладающих каучукоподобными свойствами. Для обеспечения стабильности К. с. при хранении в них обычно вводят антиоксиданты. Другие защитные добавки (антиозонанты, противоутомители) вводят, как правило, при изготовлении резиновых смесей.

Классификация. Общепринятой является классификация К. с. по областям применения (табл. 1): 1) каучуки общего назначения, применяемые в массовом производстве таких изделий, в к-рых реализуется основное свойство резины — эластичность (шины, транспортерные ленты, резиновая обувь и др.); 2) каучуки специального назначения, к-рые наряду с эластичностью должны обладать стойкостью к воздействию различных агентов (расторвители, к-т, пластификаторы, нефтепродукты, кислорода, озона и др.), теплопроводностью и морозостойкостью (т. е. способностью сохранять эластичность в широком диапазоне темп-р) или др. специальными свойствами. Классификация К. с. по областям применения в известной мере условна, т. к., с одной стороны, многие К. с. обладают комплексом свойств, позволяющих применять их как каучуки общего и специального назначения, а с другой стороны, к ряду резиновых изделий общего назначения иногда предъявляют также и нек-рые специфич. требования (напр., масло- и бензостойкость для резиновых перчаток и обуви, морозостойкость для шин и др.). Часто пользуются также классификацией К. с. по химич. составу макромолекулы (напр., бутадиен-стирольные, бутадиеновые, изопреновые). Большинство К. с. относится к карбополимерам, получаемым из углеводородов. Нек-рые К. с. (напр., полисульфидные, уретановые, содержащие в гибкой цепи макромолекулы гетероатомы). Существуют также каучукоподобные полимеры с неорганич. главными цепями макромолекул, напр. кремнийорганические каучуки и полифосфонитрилхлориды, или полидихлоросфазен (последний полимер является полностью неорганическим — см. Полифосфазен).

Особые группы К. с. — водные дисперсии каучуков (латексы синтетические), жидкые каучуки, а также К. с.,

Таблица 1. Важнейшие промышленные синтетические каучуки

Название каучуков и их отечественные марки	Химич. состав	Специальные свойства
Каучуки общего назначения		
Бутадиеновые СКБ	Полибутадиен нерегулярного строения	
СКД	Стереорегулярный полибутадиен с высоким содержанием звеньев 1,4-чис	
Бутадиен-стирольные (α-метилстирольные) СКС (СКМС)	Сополимеры бутадиена со стиролом (α-метилстиролом)	
Изопреновые СКИ	Стереорегулярный полизопрен с высоким содержанием звеньев 1,4-чис	
Этилен-пропиленовые СКЭП	Сополимеры этилена с пропиленом	Стойкость к окислению, действию химич. агентов, атмосферостойкость
СКЭПТ	Сополимеры этилена с пропиленом и третьим мономером	
Бутилкаучук БК	Сополимеры изобутилена с небольшим количеством изопрена	Высокая газонепроницаемость, стойкость к окислению, атмосферостойкость
Хлоропреновые (наирит)	Полихлоропрен	Удовлетворительная масло-бензостойкость
Каучуки специального назначения		
Бутадиен-нитрильные СКН	Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	Масло- и бензостойкость
Полисульфидные (тиокол)	Полисульфиды	Масло- и бензостойкость
Кремнийорганические СКТ	Полиорганосилоксаны	Тепло- и морозостойкость, высокие лизоэлектрические свойства, физиологич. инертность
Фторсодержащие СКФ	Полифторопрен, сополимеры фторолефинов, полимерфторалкилакрилаты, фторированные полиэфиры и др.	Тепло-, масло-, атмосферо- и огнестойкость, стойкость к действию агрессивных сред
Акрилатные	Сополимеры эфиров акриловой к-ты с различными непредельными соединениями (напр., бутилакрилата с акрилонитрилом)	Удовлетворительная тепло- и маслостойкость
Уретановые СКУ	Полиуретаны	Высокая прочность при растяжении и износостойкость
Хлорсульфированный полистилен ХСЦЭ	Полистилен, содержащий хлорсульфоновые группы	Атмосфера-, тепло- и износостойкость
Полизобутилен	Полизобутилен	Стойкость к действию агрессивных сред, высокие диэлектрические свойства

наполненные при их получении маслами, сажей и др. наполнителями (см. *Наполненные каучуки*).

Выбор типа К. с. определяется требованиями к свойствам резинового изделия. Так, наиболее массовые изделия (шины, транспортерные ленты, резиновая обувь, внешняя оболочка кабелей) должны обладать эластичностью в сочетании с достаточно высокой прочностью

при растяжении, высоким сопротивлением абразивному износу (истиранию), малыми внутренними потерями на гистерезис. Среди К. с. в наибольшей степени этим требованиям отвечают синтетич. изопреновый и, частично, стереорегулярный бутадиеновый каучуки. В известной степени этим требованиям удовлетворяют также бутадиен-стирольный, натрий-бутадиеновый, этилен-пропиленовый каучуки, из которых получают резины с высокой прочностью при растяжении только при введении активных наполнителей (см. *Наполнители резин*); однако повышение прочности сопровождается в ряде случаев ухудшением эластич. свойств резин. В табл. 2 приведены некоторые типичные свойства резин из различных К. с. Изменяя состав резиновых смесей (напр., тип и количество наполнителей, *пластикаторов*, *vulkanizующих агентов*), и условия вулканизации, можно на основе одних и тех же К. с. получать резины с различными свойствами (подробно о свойствах резин см. в статьях о соответствующих К. с., напр. *Бутадиеновые каучуки*, *Бутилкаучук*, *Кремнийорганические каучуки*).

Получение К. с. получают гл. обр. с помощью методов полимеризации. Важнейшие мономеры — бутадиен, стирол, α-метилстирол, изопрен, изобутилен, этилен, пропилен, акрилонитрил, диорганодихлорсиланы и др. Основное требование к мономерам для получения К. с. — строгое ограничение содержание примесей (кислород, серу, содержание карбонильные соединения, вода, амины, нитросоединения и др.), реагирующих с катализаторами процесса или с образующимися макромолекулами. Обычно содержание основного вещества в мономерах составляет не ниже 99,5% (конкретные требования к чистоте различных мономеров

Таблица 2. Свойства резин на основе различных каучуков

Показатели	Натр. каучук	Бутадиен-стирольный	Изопреновый	Бутадиен-стереорегулярный	Бутил-каучук	Этилен-пропиленовый	Хлоропреновый	Бутил-акрилатный	Уретановый	Полисульфидный	Фторор-дерганический	Кремнийорганический
Прочность при растяжении наполненные резины	X	X	X	Y	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X
ненаполненные резины	X	P	X	P	Y	P	X	P	Y	P	Y	P
Сопротивление разрыву	O	P	X	Y	Y	P	X	P	Y	P	Y	P
Износостойкость	X	X	X	Y	Y	X	X	P	Y	X	Y	P
Эластичность	O	Y	O	O	P	Y	X	P	Y	P	Y	P
Температурные пределы эксплуатации, °С	от -60 до 150	от -40 до 150	от -60 до 150	от -80 до 150	от -30 до 190	от -35 до 200	от -35 до 180	от -40 до 170	от -40 до 100	от -45 до 180	от -45 до 800	от -45 до 250
Атмосферостойкость	Y	Y	Y	Y	O	O	O	Y	X	X	O	O
Стойкость к окислению	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Маслостойкость	P	P	P	P	P	P	P	X	O	O	X	X
Стойкость к действию растворителей	P	P	P	P	P	P	P	Y	O	O	X	X
алифатических	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	X	X
ароматических	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	X	X
хлорированных	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	X	X

* О — отличные; X — хорошие; Y — удовлетворительные; P — плохие.

см.: в статьях о соответствующих каучуках). Важное требование к мономерам для К. с. общего назначения — дешевизна и доступность.

Наиболее распространенный способ получения К. с. — эмульсионная полимеризация в присутствии систем, инициирующих образование свободных радикалов (см. также Инициаторы полимеризации). Широко применяют также стереоспецифическую полимеризацию в пр-ре в присутствии алкилпроизводных щелочных металлов (гл. обр. литья) или комплексных катализитических систем, содержащих алкилпроизводные алюминия и соли Ti, V, Ni или Co (см. Координационно-ионная полимеризация, Циглер — Нatta катализаторы). При получении некоторых К. с. специального назначения применяют методы поликонденсации (полисульфидные каучуки, уретановые каучуки).

Развитие промышленного производства. Успешное решение проблемы промышленного синтеза каучука относится к числу наиболее значительных достижений науки и техники 20 столетия. Синтез каучука в крупном заводском масштабе впервые в мире был осуществлен в СССР в 1932 по способу, разработанному С. В. Лебедевым (полимеризацией на металлических натрии бутадиена, полученного из этилового спирта). В годы первой пятилетки в СССР были построены и введены в действие четыре завода, положивших начало созданию в стране пром-сти синтетич. каучука. Промышленное производство К. с. в др. странах было организовано: в Германии — в 1938, в США — в 1942—44 (крупное производство), в Канаде — в 1943, в Великобритании, Италии и Франции — в 1958. К 1967 К. с. производили более чем в 20 странах. Объемы производства К. с. в капиталистич. странах в 1970 приведены ниже (в тыс. т):

США	2231,1
Япония	697,5
Великобритания	306,2
ФРГ	301,9
Франция	315,9
Канада	205,4
Нидерланды	205,6
Италия	155,0
Бразилия	75,4
Мексика	40,0
Испания	40,0
Бельгия	40,0
Австралия	33,0
Индия	30,3
ЮАР	28,5

СССР занимает по объему производства К. с. второе место в мире и намного опережает все капиталистич. страны за исключением США.

Мировое производство К. с. развивается более быстрыми темпами, чем производство натурального каучука (табл. 3). Это объясняется значительной более низкой себестоимостью производства бутадиен-стирольного каучука (наиболее широко применяемого каучука общего назначения), чем производство натурального каучука, а также невозможностью использования последнего в изделиях, к-рые должны обладать специальными свойствами.

Таблица 3. Рост мирового производства каучуков *

Годы	Объем производства, тыс. т		Доля синтетич. каучуков, %
	натура-	кау-	
1940	43,5	1440,0	3,0
1950	544,1	1889,8	22,4
1955	1102,7	1948,3	36,1
1960	1909,8	2021,9	48,6
1965	3030,8	2380,0	56,0
1969	4572,5	2855,0	61,6
1970	4857,5	2947,5	62,2

* Без СССР и др. социалистич. стран.

До появления стереорегулярных К. с. натуральный каучук был незаменим в производстве изделий, к-рые должны обладать одновременно высокими прочностными и эластич. свойствами (шины для большегрузных автомобилей, тонкостенные и нек-рые другие изделия). Стереорегулярные К. с., в особенности изопреновые, оказались конкурентоспособными с натуральным каучуком. Однако для полного исключения потребления натурального каучука необходимо найти экономичные промышленные способы синтеза изопрена, к-рые позволят получать синтетич. изопреновый каучук, более дешевый, чем натуральный.

Технический прогресс. Начиная с середины 50-х гг. в производстве К. с. наметились след. тенденции:

1. Развивается производство стереорегулярных К. с. В СССР расширяются мощности по стереорегулярным бутадиеновым и изопреновым каучукам, в капиталистич. странах — гл. обр. по бутадиеновым (темпы развития производства изопреновых каучуков в этих странах будут определяться ценами на натуральный каучук и успехами в разработке дешевого метода получения изопрена).

2. Внедряется способ полимеризации в растворах, что позволяет упростить технологич. процесс и дает возможность получать К. с. более регулярной структуры и с лучшими технич. свойствами, чем при полимеризации в эмульсии или в массе.

3. Расширяются исследования в области синтеза и применения жидкых олигомеров с концевыми функциональными группами (жидкие каучуки), перерабатываемых методами литья, экструзии и др. с образованием резиноподобных материалов, обладающих целями специальными свойствами.

4. Разрабатываются способы модификации существующих каучуков, напр. введением в состав их макромолекул карбоксильных групп (см. Карбоксилатные каучуки).

5. Синтезируются принципиально новые материалы — термопласты (блоксополимеры бутадиена со стиролом, этилена с виниловыми эфирами ароматич. к-т и др.), к-рые обладают свойствами резин, но м. б. переработаны по технологии, близкой к принятой для переработки термопластов.

6. Используются средства автоматич. контроля и регулирования технологических процессов производства К. с.

Применение. Номенклатура резиновых изделий, изготавливаемых на основе К. с., насчитывает ок. 50 000 наименований. Наиболее крупный потребитель К. с. — шинная пром-сть. На производство шин расходуется более половины общего объема потребления каучуков. К. с. применяют также для изготовления транспортерных лент, плоских приводных и клиновых ремней, разнообразных рукавных изделий, формовых и неформовых деталей для автомобилей, тракторов, комбайнов и др. машин, для изготовления шпуров, трубок, изделий сложного профиля и т. п. (см. Резино-технические изделия).

Важные области применения К. с. — производство резиновой обуви, прорезиненных тканей, изделий санитарии и гигиены (хирургич. перчатки, грелки, соски), бытовых резиновых изделий (мячи, игрушки и др.), губчатых резин. К. с. различных типов используют в электротехнической пром-сти для изготовления изоляции проводов и оболочек кабелей.

Многочисленные резиновые изделия (напр. метеорологич. радиоактивные оболочки, губчатые резины, изделия санитарии и гигиены) изготавливают из латексов К. с. (см. Латексные изделия). Жидкие каучуки применяют для изготовления герметизирующих составов, kleев, антикоррозионных материалов (см. Гуммирование), в качестве связующего при изготовлении твердого ракетного топлива.